



Методы исследования поверхности
Лекции 2-3

Направление подготовки М1.В.13 «Химия», 6 курс

Методы определения поверхностной энергии твердых тел. Контроль растекания, смачивания, адгезии и водостойкости покрытий.

М.Ю. Плетнев, доктор хим. наук

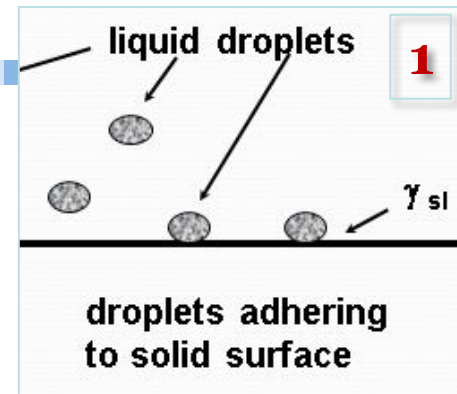


План лекции

- Современные методы определения поверхностной энергии твердых тел. Определение поверхностной энергии кристаллических веществ, металлов и полимеров.
- Методы, основанные на измерении краевого угла. Критическое натяжение смачивания, метод Зисмана. Теория Джирифалко-Гуда-Фоукса. Определение поверхностного натяжения твердых тел методами Оуэнса-Вендта и Ву. Оценка анизотропии поверхностного натяжения в твердых телах. Определение поверхностной энергии твердых материалов расчетными и экстраполяционными методами.
- Факторы, определяющие растекание жидкости по другой несмешивающейся жидкости и твердому телу. Тонкие слои и линзы. Начальный и конечный коэффициент растекания. Фактор растекания.
- Способы контроля растекания и кинетики смачивания, методы оценки эффективности ПАВ-смачивателей. Супергидрофобность в природе и технике. Способы оценки смачиваемости, водостойкости гладких и пористых материалов.
- Современные теории адгезии. Работа адгезии. Регулирование и оценка смачиваемости гидрофобных материалов. Методы и приборы для оценки адгезии и качества адгезивов.

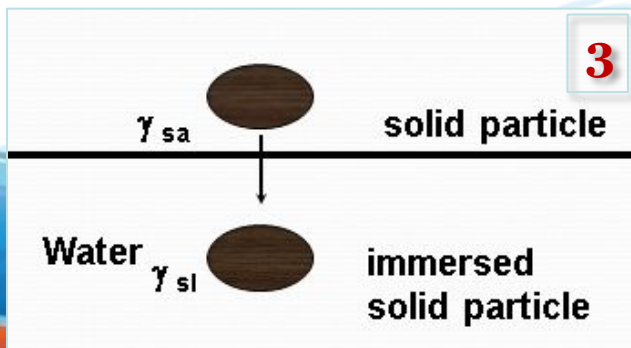
Виды смачивания

- 1) Адгезионное смачивание
- 2) Смачивание как результат растекания
- 3) Иммерсионное смачивание



$$S = - \frac{dG}{dA_{wo}} = \gamma_{wa} - (\gamma_{wo} + \gamma_{oa})$$

Изменение свободной энергии:



$$\Delta G_A = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \quad (1)$$

$$\Delta G_S = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \quad (2)$$

$$\Delta G_I = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (3)$$

Краевой угол как мера гидрофильности/ гидрофобности твердой поверхности

Капля воды с поверхностью образует краевой угол смачивания Θ , зависящий от шероховатости поверхности.



R – коэффициент шероховатости поверхности (b)

ϕ_s – доля поверхности капли, контактирующей с тв. телом (c)

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

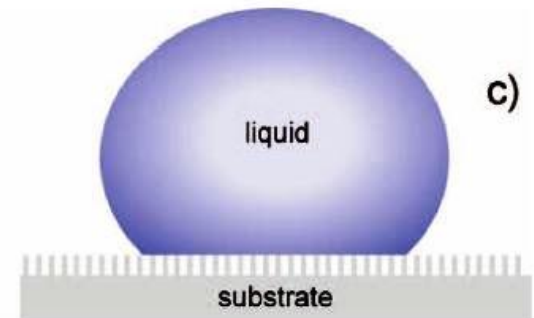
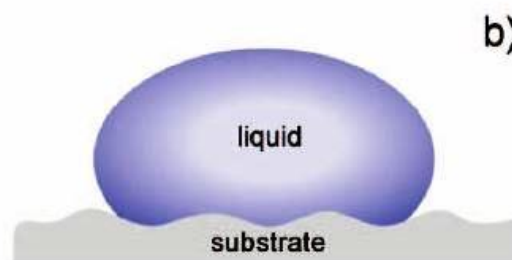
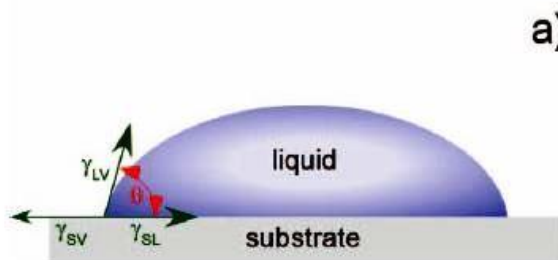
$$\cos(\theta^*) = R \cdot \cos(\theta) = R \cdot \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

$$\begin{aligned} \cos(\theta^*) &= -1 + \phi_s [\cos(\theta) + 1] \\ &= -1 + \phi_s \left[\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} + 1 \right] \end{aligned}$$

Юнг-Дюпре

Венцель

Кэсси-Бакстер





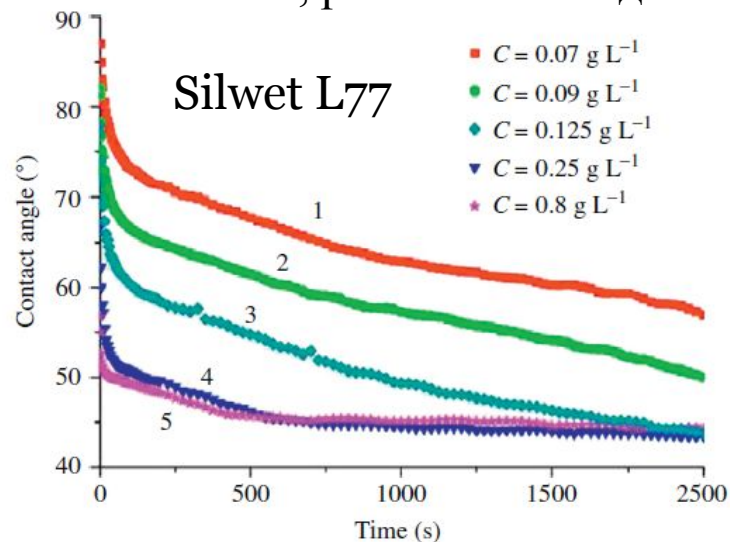
Гистерезис краевого угла

Причины гистерезиса:

- ✓ Шероховатость или наклон поверхности.
- ✓ Испарение жидкости и рост концентрации ПАВ в капле.
- ✓ Диффузия ПАВ в месте трехфазного контакта.
- ✓ Изменение морфологии твердой подложки под влиянием смачивающей жидкости (например, из-за впитывания и набухания).

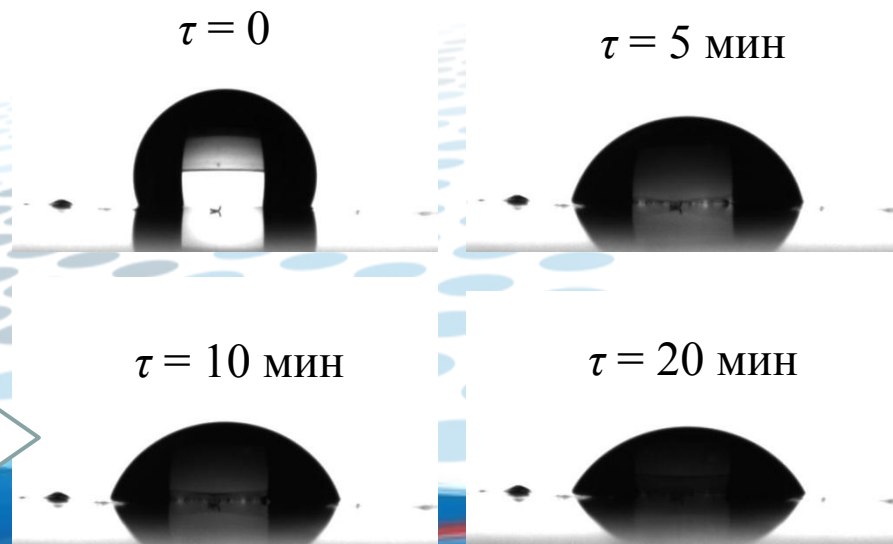
Пример: $\theta = f(\tau)$ капли воды на желатиновом геле, модифицированном поли(1,1,2,2-тетрагидроперфтороктил-метакрилатом).

Цит.: М.Ю. Плетнев, А. Трубала, Б.В. Покидько, И.М. Старов, Коллоидн. журн. (2015) 77, 321-326.



Зависимость θ от времени при разных концентрациях ПАВ (24°C, 50% отн. влажность).

Цит.: S. Semenov, et al. Langmuir (2013) 29, 10028-36.





Начальный и конечный коэффициент растекания

При приведении в контакт двух несмешивающихся жидкостей (М и В) возможно три варианта поведения: несмачивание, ограниченное смачивание (образование линзы) и растекание. Для характеристики процесса растекания используют коэффициент растекания Гаркинса:

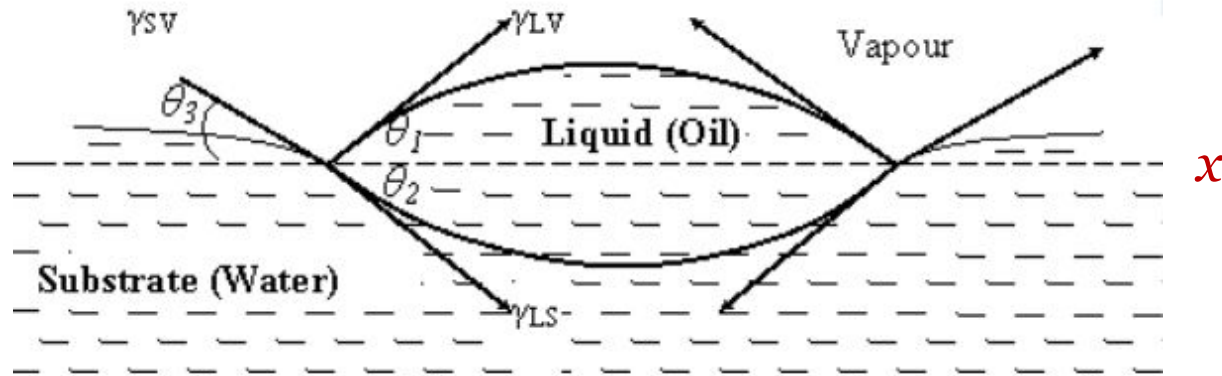
$$S_{M/B} = \sigma_{BG} - \sigma_{MG} - \sigma_{BM} = W_a - W_k.$$

$S_{M/B} > 0$ или $\sigma_{BG} - (\sigma_{MG} + \sigma_{BM}) > 0$ – т/д условие растекания; $S_{M/B} \approx 0$ – равновесие (линза); $S_{M/B} < 0$ – растекания нет (несмачивающая линза).

Характерный пример – растекание бензола по воде:

- начальный $S_{M/B} = 72,5 - 28,8 - 34,4 = 9,3$ мН/м
- конечный $S_{M/B} = 63,2 - 28,9 - 34,4 = -0,1$ мН/м

Анализ формы капли (линзы) жидкости на поверхности другой несмешивающейся жидкости



Для анализа равновесия линзы масла на воде используется горизонтальный микроскоп с гониометрическим окуляром, включающим две склеенные призмы с нанесенной сеткой.

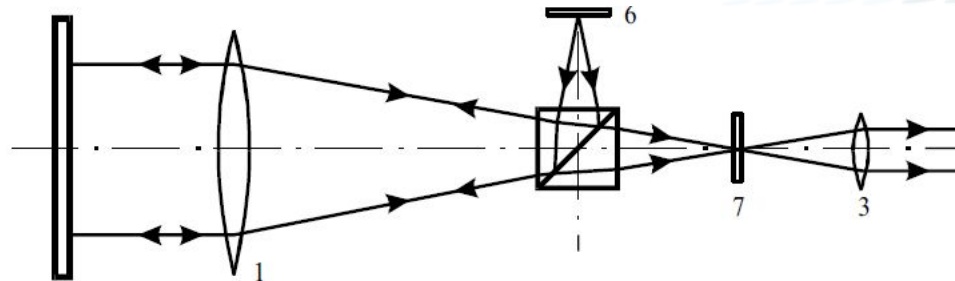


Рис. 1

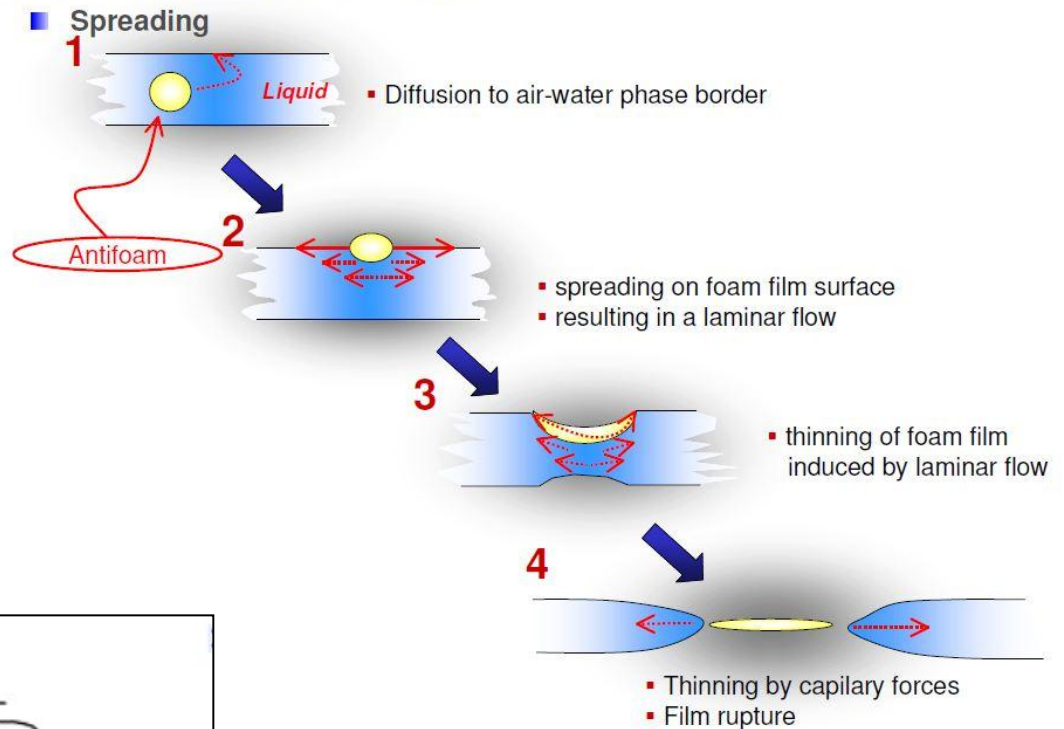
Зрительная труба гониометра (см. рис.1) представляет собой телескопическую систему с длиннофокусным объективом (1) и короткофокусным окуляром (3).

РАСТЕКАНИЕ ПО ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

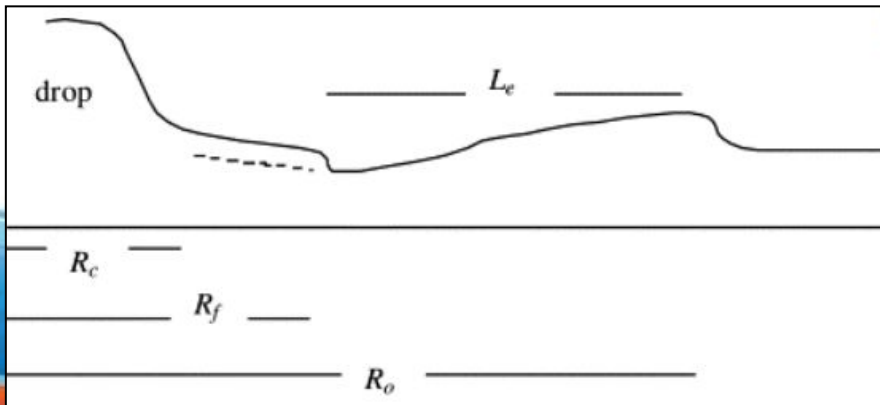
Растекание важно:

- ✓ В технологиях полива (пленочные материалы, адгезивы)
- ✓ В действии антивспенивателей →
- ✓ В пленкообразующих средствах пожаротушения.

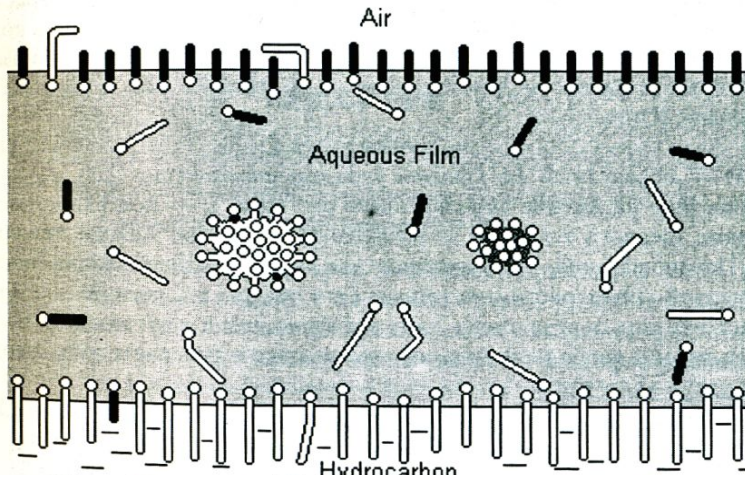
Silicone Antifoam Mechanisms



Типичный профиль растекающейся жидкости, содержащей ПАВ.



Fire-fighting and re-ignition prevention by AFFF



Combination of immiscible fluorocarbon and hydrocarbon surfactants is convenient practise in AFFF-type agents.

1. Positive spreading coefficient of aq. foam at surface of the burning liquid:

$$S_{W/O} = \gamma_O - (\gamma_W + \gamma_{WO}) \geq 3 \text{ mN/m}$$

Solution: If interfacial tension $\sigma_{WO} \approx 1 \text{ mN/m}$, for effective fighting of gasoline ($\sigma_O = 20 \text{ mN/m}$) the foaming solution must have $\sigma_W \leq 16 \text{ mN/m}$. The tension can be attained with a fluorocarbon surfactant only.

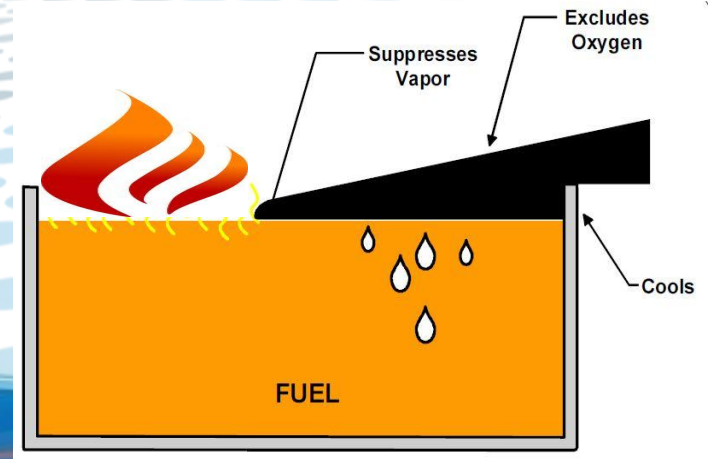
Picture from: Pletnev M.Y. in: Surfactant Chemistry – Interfacial Properties and Applications (Stud. Interface Sci. Ser., v. 13). – Amsterdam: Elsevier, pp. 1-98.

2. Forming slow-draining and stable foam.

Solution: (i) using combination of foaming agents and foam stabilisers;

(ii) structure formation in the Gibbs channels and foam films;

(iii) insoluble gel formation in contact with the burning polar liquid.



Универсальная пленкообразующая пена

Методы испытания



Universal Film-forming Foam

ICAO extinguishing test (A) and the fire-resistance test (B) of AFFF agent

Isolation times (test B) for fire-fighting foams prepared from different agents, min

Foaming Agent	VNIPO Method	ICAO Method*
Light Water	9.2	5
FC 206		
POF-9	5.5	2
Foam Shield	19.1	8

*ICAO Document AVA/81-WP/138 (1991).

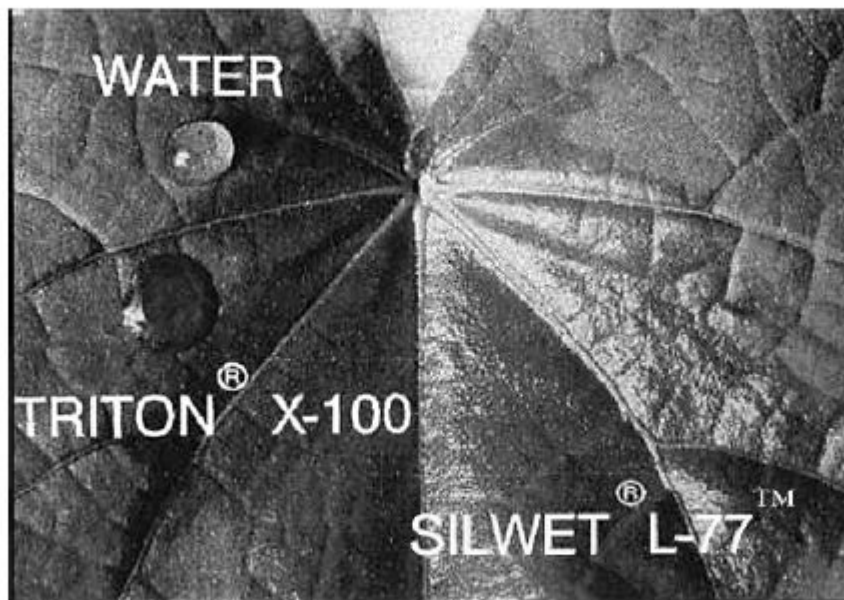
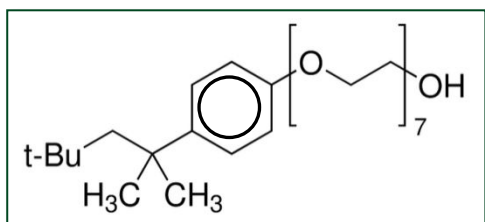


Что отличает смачиватель от «суперсмачивателя»?

A.D. Nikolov et al. / *Advances in Colloid and Interface Science* 96 (2002) 325–338

327

Оксиэтилированный
алкилфенол Triton
X-100



Silwet L-77

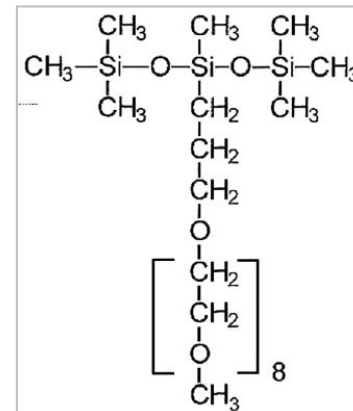
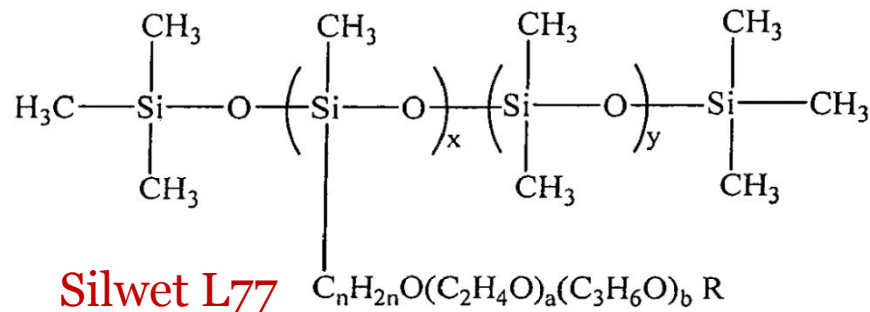
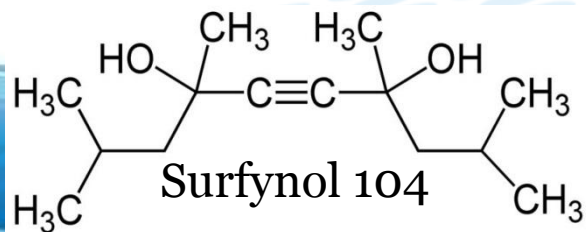
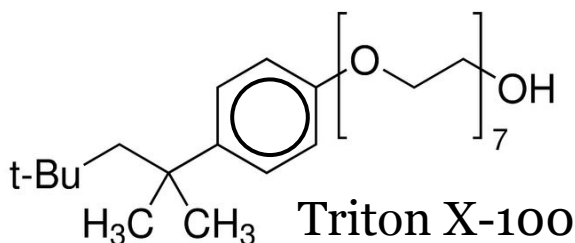
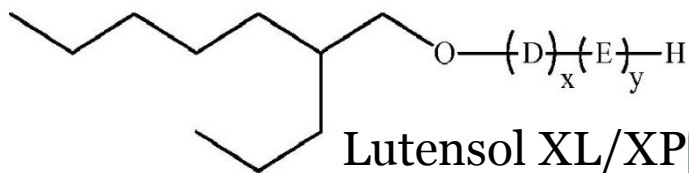
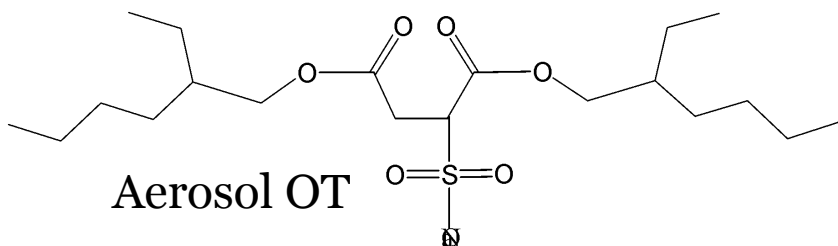


Fig. 1. Photograph depicting the spreading of: (a) water drops and a drop of 0.25% Triton X-100 solution, (b) 0.1% Silwet L-77 solution on a velvetleaf surface.

Фото капель воды, 0,25 % раствора Triton X-100 (a) и растекания 0,1 % раствора суперсмачивателя Silwet L-77 (*Momentive*) на поверхности листа лимнохариса (b).

Растекание реализуется за счет градиента поверхностного натяжения, который прямо связан с молекулярной структурой ПАВ, особенно гидрофобной части.

Что отличает просто смачиватель от «суперсмачивателя»?

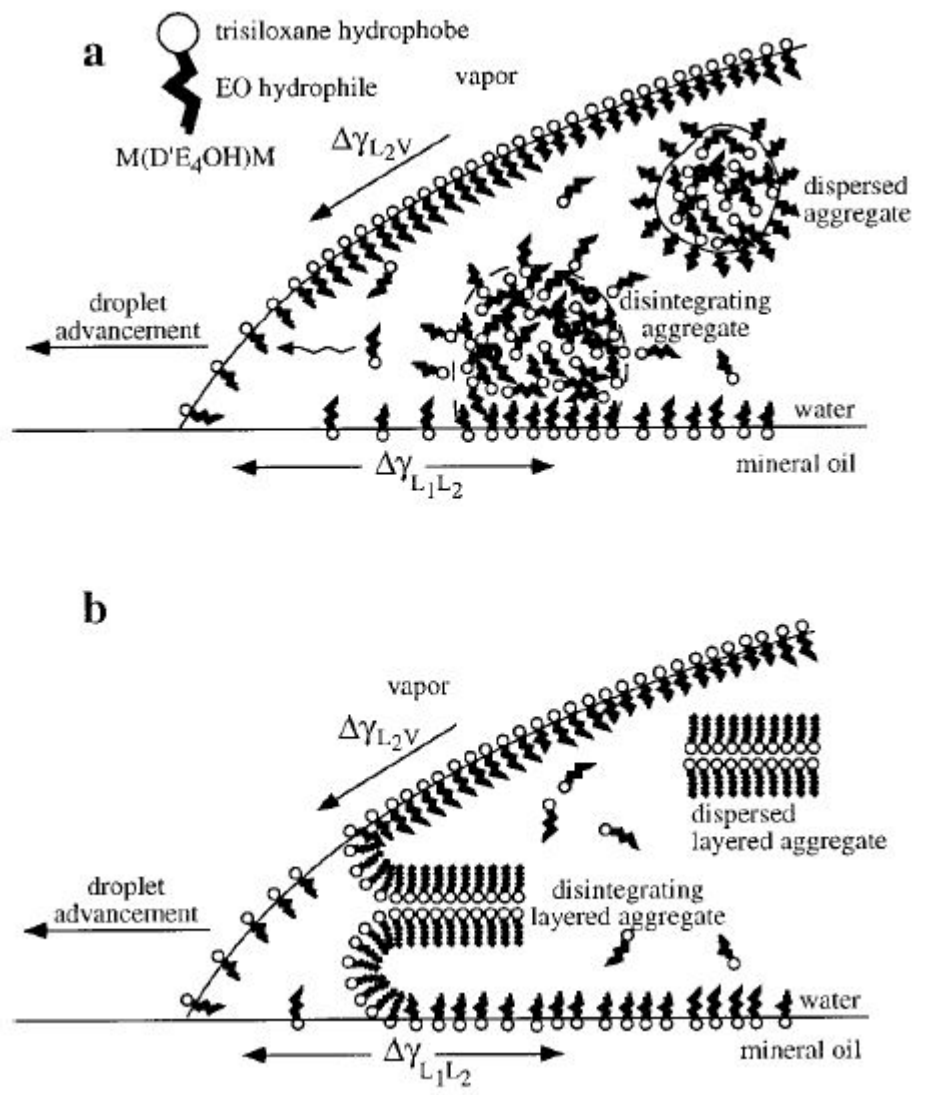


Предпосылки для эффективного смачивания и растекания

- ✓ Особая (ветвленная) структура гидрофобного хвоста ПАВ.
- ✓ Большой коэффициент растекания: $S_{B/A} = \sigma_A - \sigma_B - \sigma_{AB} = W_a - W_k > 0$, $\sigma_{BG} - (\sigma_{MG} + \sigma_{BM}) > 0$.
- ✓ Фактор растекания (SF).
- ✓ Вязкоупругость адсорбционного слоя (эффект Марангони).

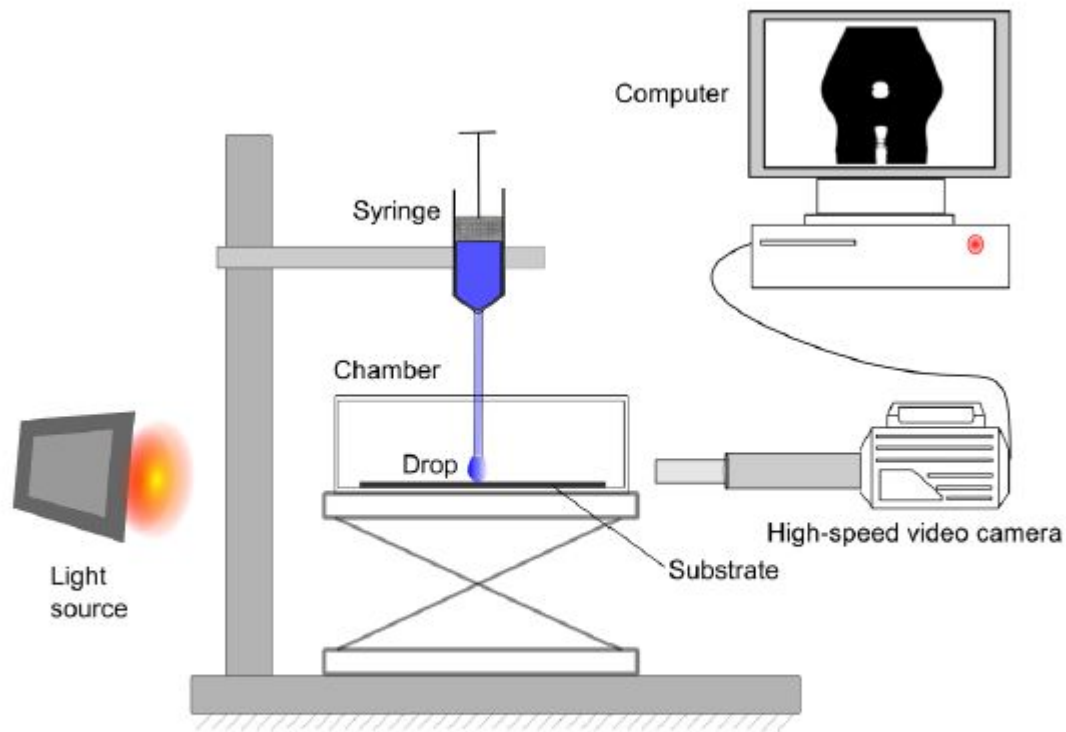
SF и динамика ПАВ у мениска растекающейся капли

- Фактор растекания (spreading factor, SF)* – отношение среднего диаметра капли раствора ПАВ к диаметру капли дистиллированной воды.** ПАВ, для которого значение SF от 6 и более за 4 минуты (для 0.1% водного раствора) рассматривается как “суперсмачиватель (superspreader)”.
- Динамика растекания капли мицеллярного (а) и молекулярного (b) растворов ПАВ различается и имеет разную природу.



* Ananthapadmanabhan K.P., Goddard E.D., Chandar P. *Colloids Surf.* 1990, 44, 281.

Аппаратура для исследования растекания и гистерезиса краевого угла

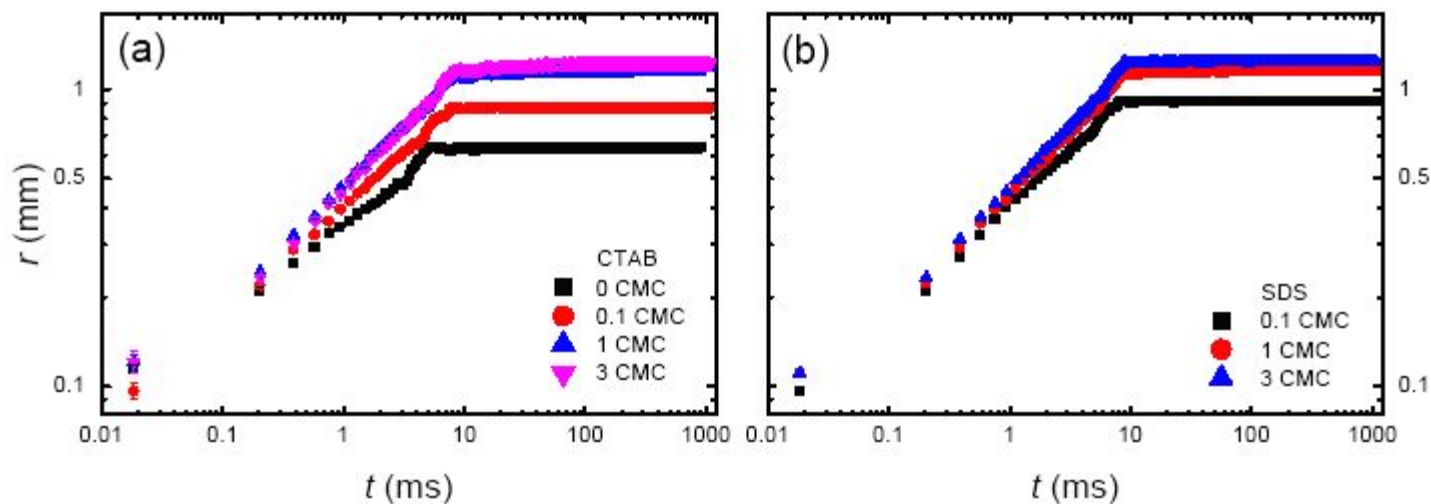


Setup for the early wetting process of surfactant-laden drops on solids.

Данные Института Макса-Планка – Коллоиды и поверхности (2012).

Динамическое натяжение как характеристика эффективности ПАВ-смачивателя

Кинетика смачивания полипропилена: влияние концентрации цетилтриметиламмонийбромида (а) и додецилсульфата натрия (б)



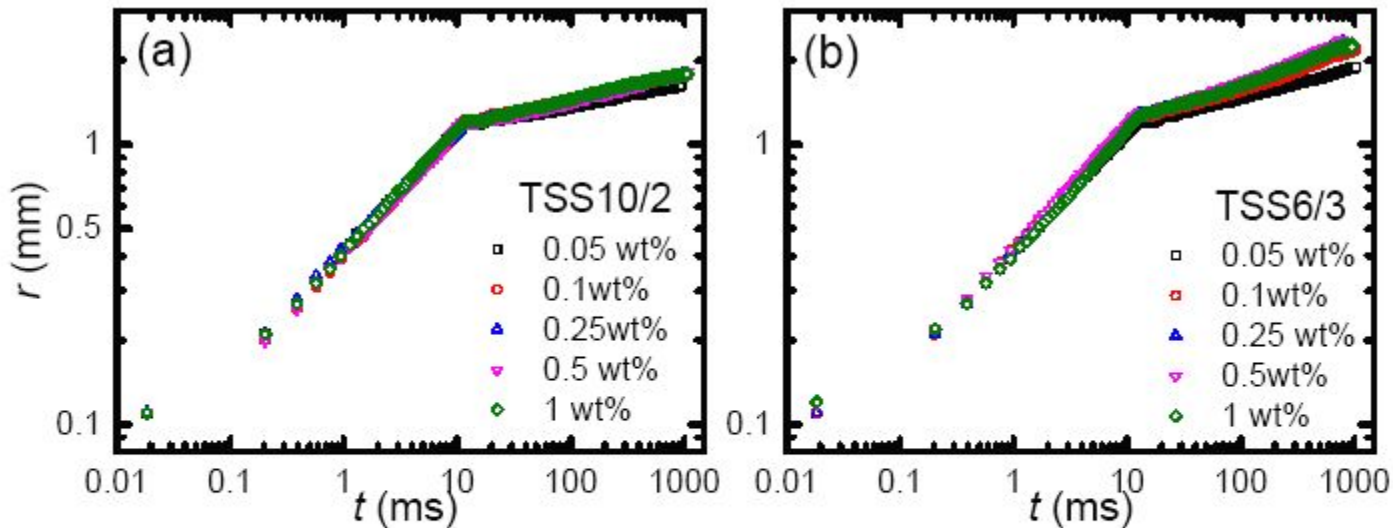
Радиус смачиваемой поверхности как функция времени контакта и концентрации ПАВ.

Figure 4-1 Wetting radius vs. time of water and aqueous solutions of CTAB (a) and SDS (b) on the PP substrates in a log-log representation (0 CMC denotes water). The data is averaged from at least six repeated experiments. The error bars show that the experiments are reproducible.

Данные Института Макса-Планка – Коллоиды и поверхности (2012).

Динамическое натяжение как характеристика эффективности ПАВ-смачивателя

Кинетика смачивания поверхности ПП растворами «суперсмачивателей»*. От обычных ПАВ их отличает низкое натяжение при минимальной концентрации, высокая скорость растекания (большой радиус r капли за очень малое время контакта).



* Неионные ПАВ – производные трисилоксана.

Figure 4-4 Log-Log plots of wetting radius r vs. time t of TSS10/2-laden drops (a), and TSS6/3-laden drops (b) on PP substrates.

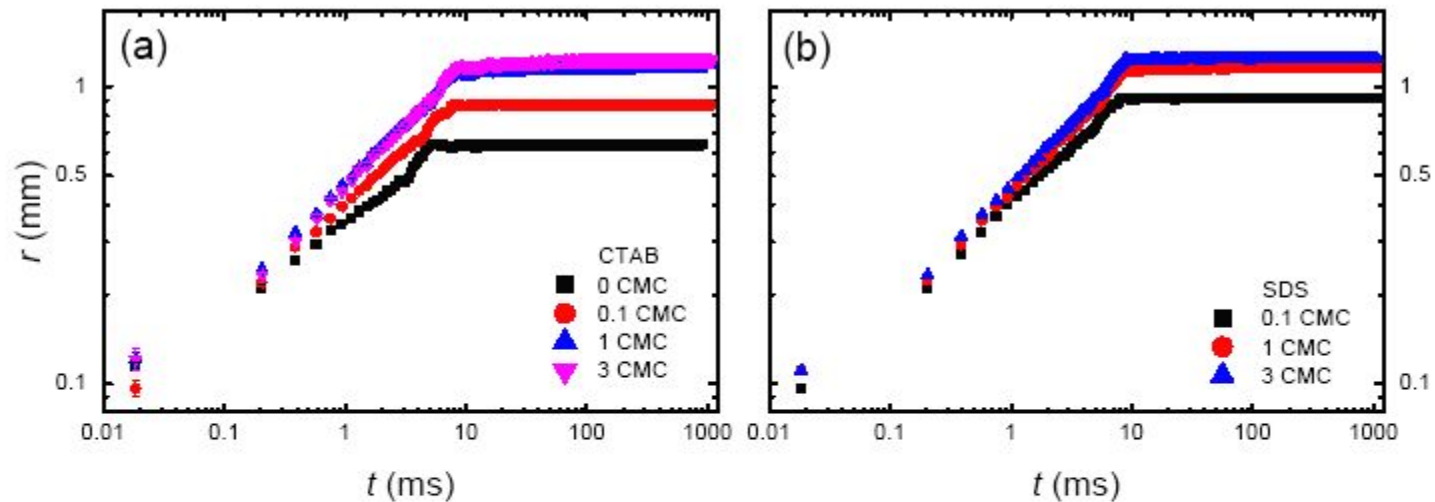
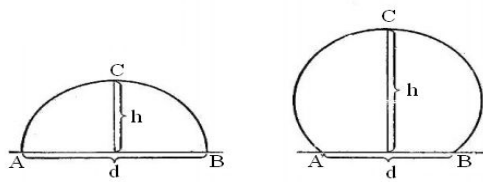
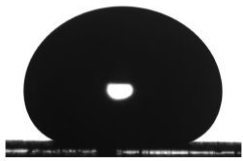


Figure 4-1 Wetting radius vs. time of water and aqueous solutions of CTAB (a) and SDS (b) on the PP substrates in a log-log representation (0 CMC denotes water). The data is averaged from at least six repeated experiments. The error bars show that the experiments are reproducible.

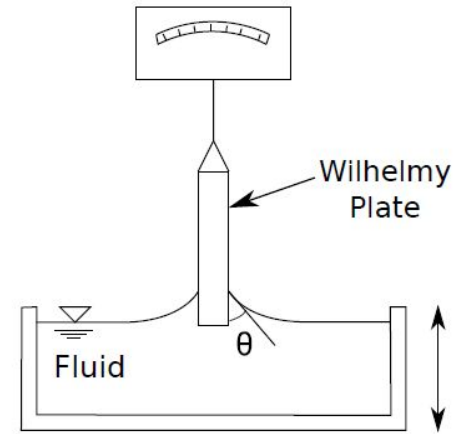
Способы и приборы для измерения краевого угла

Краевой угол из формы лежащей капли

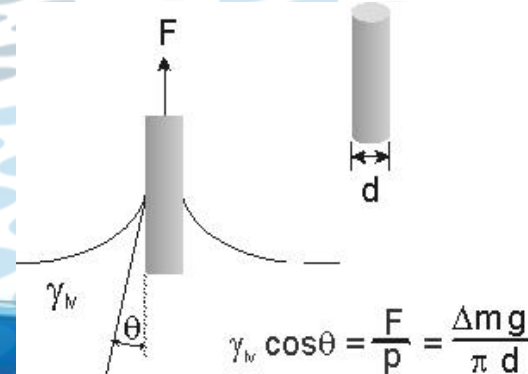


$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}$$

Краевой угол, образуемый смачиваемой пластинкой или цилиндром

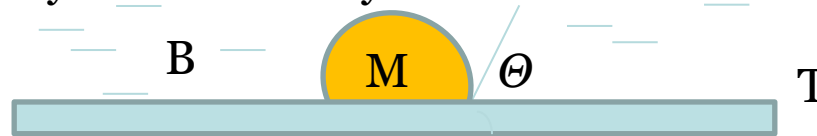


Contact angle measurement using Wilhelmy Plate method

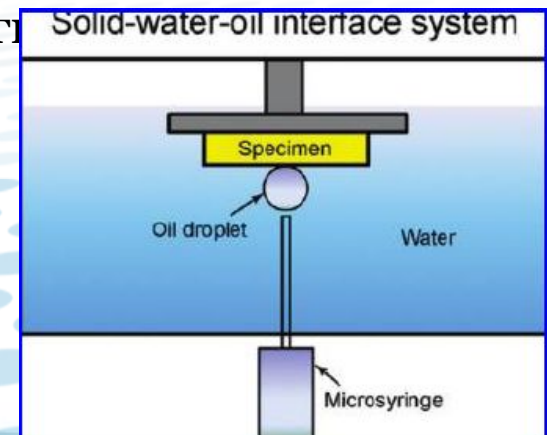


Избирательное смачивание

Молекулярное сродство между жидкостью и твердой поверхностью также проявляется при *избирательном смачивании* (т.е. когда **тв. тело контактирует с двумя несмешивающимися жидкостями, конкурирующими за твердую поверхность**). Краевой угол в этом случае отсчитывается внутри более полярной жидкости:



Изучение избирательного смачивания в системе вода – жидкий углеводород ("масло") – твердая поверхность дает характеристику гидрофобности (олеофильности) поверхности:

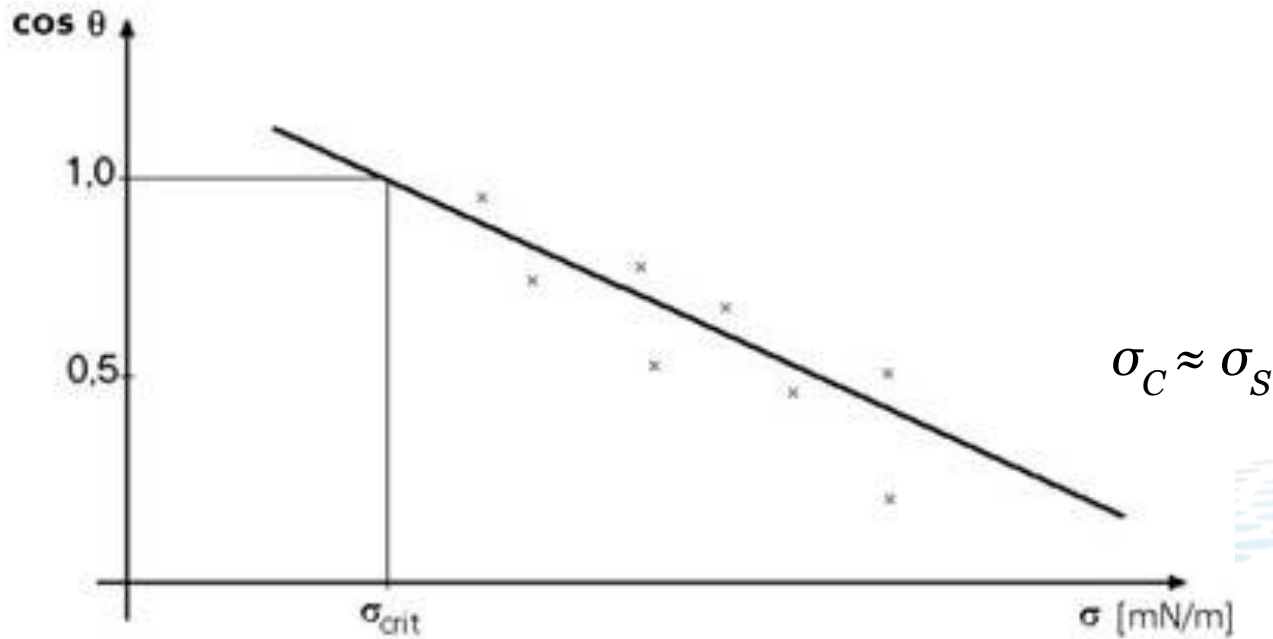


при $\theta < 90^\circ$ поверхность является *гидрофильной*,

гидрофобной (олеофильной).
Измерение краевого угла на границе твердое тело – масло – вода.

Важно:
флотация,
нефтьвытеснение и
моющее действие

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОГО НАТЯЖЕНИЯ СМАЧИВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

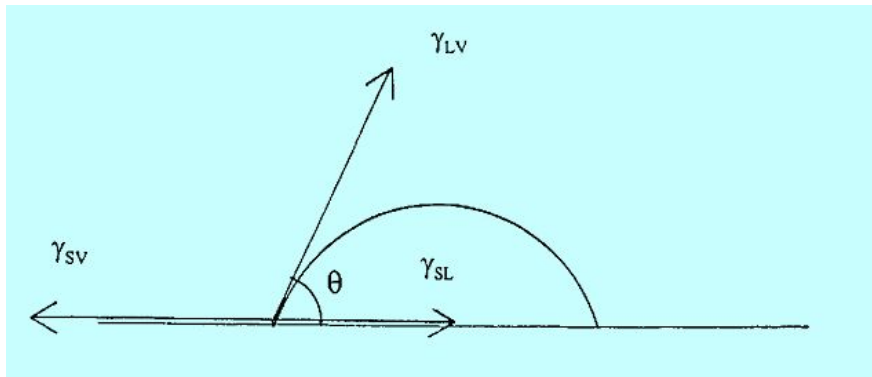


Метод Зисмана (W. Zisman) пригоден для нахождения σ_c малополярных твердых тел (полимеров, парафина, лакокрасочных покрытий).

Набор натяжений создают различными жидкостями или растворами ПАВ с разным поверхностным натяжением.

Силы между твердым телом и жидкостью

- Силы, действующие вдоль поверхности лежащей капли, приводят к образованию краевого угла θ с твердой гладкой поверхностью, величина которого определяется уравнением Юнга:



$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta + \pi_e$$

Давление адс. пленки π_e обычно мало, поэтому им часто пренебрегают.

- Поверхностные энергии контактирующих фаз часто рассматривают как сумму дисперсионной (d) и полярной (p) составляющих, согласно уравнениям (Джирифалко, Гуд, Фоукс):

$$\gamma_{LV} = \gamma_L^d + \gamma_L^p$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} - 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}$$



Поверхностная энергия полимерных материалов, ее полярная и дисперсионная составляющие

Table 8.4 *Surface energy parameters of solid surfaces.*

<i>Solid</i>	$\gamma_S^d(\text{mJ m}^{-2})$	$\gamma_S^p(\text{mJ m}^{-2})$	$\gamma_S(\text{mJ m}^{-2})$
<i>Difficult to bond</i> Трудно смачиваемые и склеиваемые поверхности			
Polytetrafluoroethylene	18.6	0.5	19.1
Polypropylene	30.2	0.0	30.2
Polyethylene	33.2	0.0	33.2
Poly(methyl methacrylate)	35.9	4.3	40.2
Nylon 66	35.9	4.3	40.2
Poly(vinyl chloride)	40.0	1.5	41.5
Polystyrene	41.4	0.6	42.0
Rubber modified epoxide	37.2	8.3	45.5
Amine-cured epoxide	41.2	5.0	46.2
<i>Oxides</i>			
SiO ₂	78	209	287
Al ₂ O ₃	100	538	638
Fe ₂ O ₃	107	1250	1357

СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ТЕСТИРОВАНИЯ СМАЧИВАНИЯ И ВОДОСТОЙКОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Тканые материалы. Смачивание по Дрейвсу

Draves test – wetting power

- Immersion wetting test
- 35mm diameter waxed cotton disc (DIN 53901)
- Immersed in solution containing surfactant at 25° C
- Held in position with a clamp to stop it floating
- Time taken for waxed disc to sink is measured at different concentrations
- Benchmark performance against a surfactant with known properties



Тестирование водо-, маслостойкости бумаги и картона

Кобб-тест (Cobb test) состоит в тестировании водостойкости материалов и используется для определения поглощения жидких сред, таких как вода, водные растворы, масла, лаки и т.д., бумагой, твердым и гофрированным картоном.

Результаты обычно выражают в г/м^2 и характеризуют продолжительностью времени контакта (например, г/м^2 за 30 мин или час). Тест дает информацию о водо- или маслостойкости поверхности, внутренней проклейки или слоя (в случае ламинатов). Он может использоваться в вариантах с обратной стороны, или с покрытой стороны бумаги/картона. Тест с обратной стороны дает характеристику водо- или маслостойкости подложки (проклейки).

Тест характеризует стойкость лицевой или тыльной стороны бумажного/ картонного изделия.



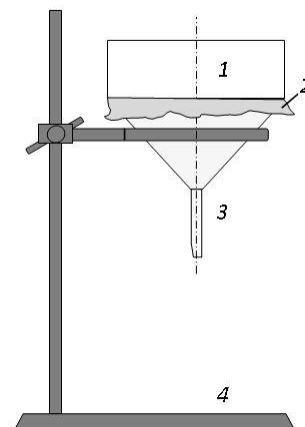
ISO 17025

Тестирование материалов на водопоглощение

Методы с использованием тефлонового кольца



Тестирование образцов натуральной кожи



- 1 – тефлоновое кольцо
- 2 – образец ткани, обработанной гидрофобизирующим агентом
- 3 – стеклянная воронка
- 4 – лабораторный штатив

Тестирование образца ткани



Тестирование водостойкости образца
покрытой лаком фанеры

Покидько Б.В., Плетнев М.Ю. Способ определения водостойкости текстильных изделий, кож и покрытий. Патент RU 2592628 (РФ), 2016.



Тестирование водостойкости или качества гидрофобной пропитки

Рейтинг гидрофобности с использованием водных растворов изопропанола

Table IV—Standard Test Liquids

AATCC Aqueous Solution Repellency Grade Number	Composition	Surface Tensions *N
0	None (fails 98% water)	
1	98:2/Water : isopropyl alcohol (vol:vol)	59.0
2	95:5/Water : isopropyl alcohol (vol:vol)	50.0
3	90:10/Water : isopropyl alcohol (vol:vol)	42.0
4	80:20/Water : isopropyl alcohol (vol:vol)	33.0
5	70:30/Water : isopropyl alcohol (vol:vol)	27.5
6	60:40/Water : isopropyl alcohol (vol:vol)	25.4
7	50:50/Water : isopropyl alcohol (vol:vol)	24.5
8	40:60/Water : isopropyl alcohol (vol:vol)	24.0

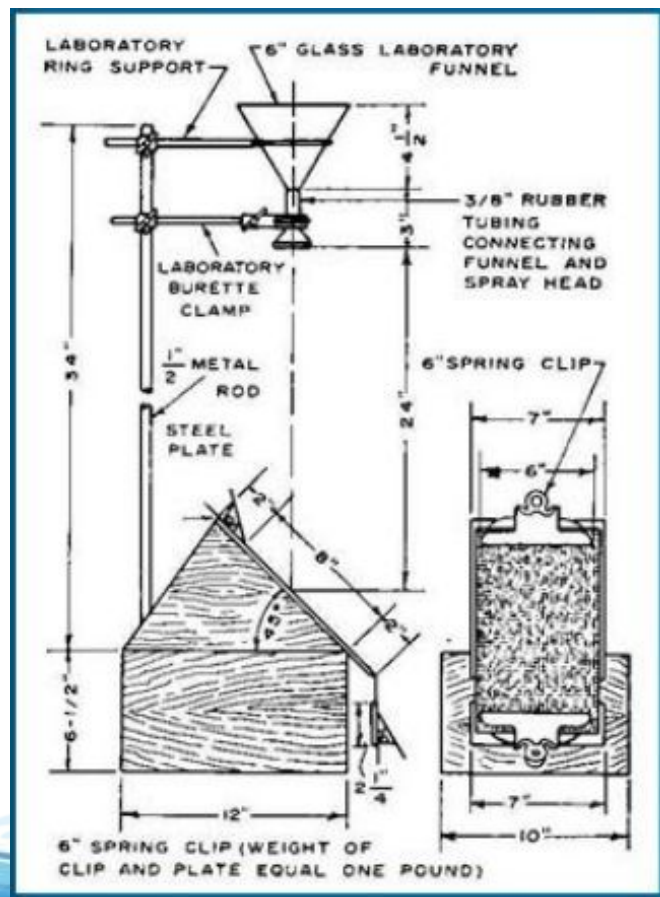
*N = dynes/cm at 25° C

Метод AATCC Standard Test No. 193-2004

Методика. Три капли тест-раствора **1** с объемным соотношением изопропанол/ дистиллированная вода, равном 2: 98, помещают на поверхность образца кожи или ткани. Спустя 10 мин капли удаляют с поверхности с помощью трубки, присоединенной к вакуум-насосу. Если на поверхности заметны влажные пятна, то такая поверхность характеризуется водостойкостью в 1 балл, и на этом испытание заканчивают. Если на ней не остается влажных пятен, то переходят ко второму тест-раствору с 5 % (об.) изопропанола. Затем аналогичное тестирование проводят с раствором **3** (10 : 90) и т.д.

Чем больше балл, тем выше водостойкость ткани или кожи.

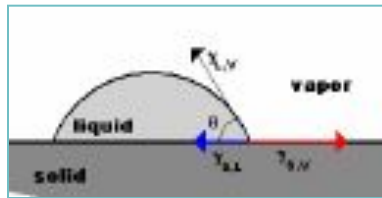
Тестирование качества гидрофобной пропитки



Устройство с имитацией дождя. Используется для тестирования качества пропитки ткани курток, дождевиков, палаточной ткани и т.п.

Уравнения Юнга и Дюпре-Юнга

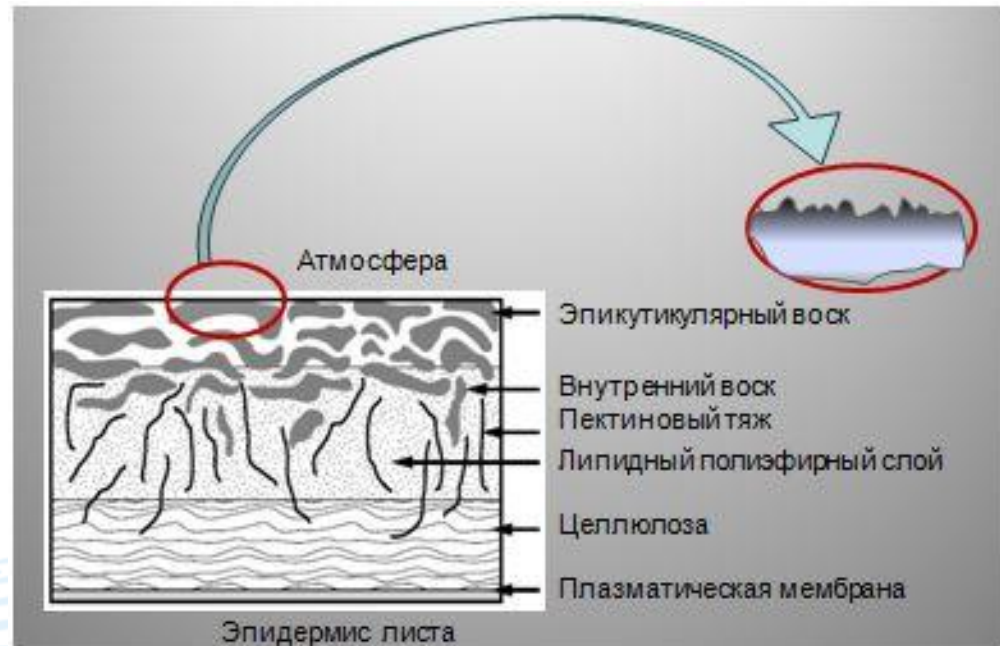
Микро- и нанорельеф поверхности



$$\sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cdot \cos\Theta = \sigma_{ТГ}$$

$$\cos\Theta = (\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}) / \sigma_{ЖГ}$$

$$W_a = \sigma_{ЖГ} (\cos\Theta + 1)$$



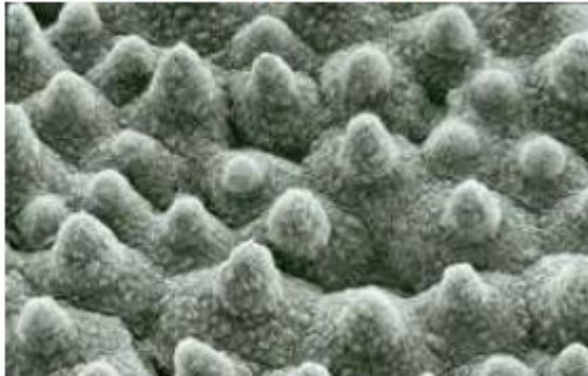
Величина равновесного краевого угла определяется *уравнением Юнга*.

Наличие на поверхности листьев растений гидрофобного воскового слоя препятствует их смачиванию водой. Поэтому в растворы, суспензии, эмульсии инсектицидов, фунгицидов и проч. агрохимикатов вводят ПАВ-смачиватели для снижения $\sigma_{ЖГ}$ и $\sigma_{ТЖ}$.

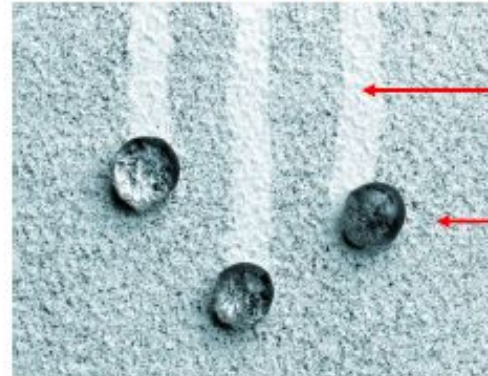
Эффект лотоса · Самоочищающиеся

Примеры сверхгидрофобности в природе и технике

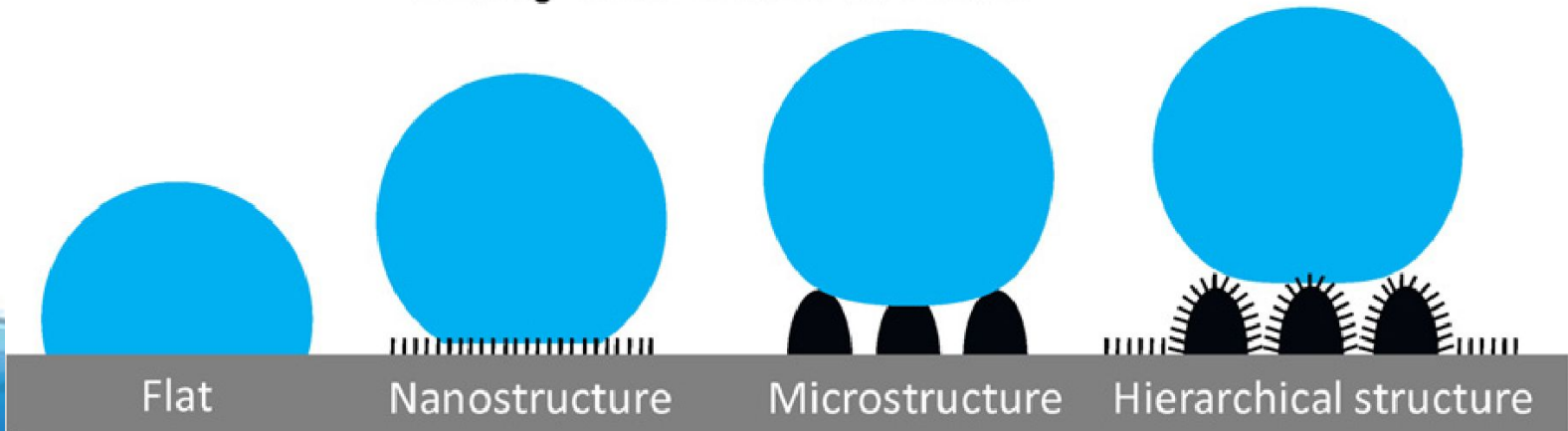
SEM of a Lotus Leaf



Self-Cleaning



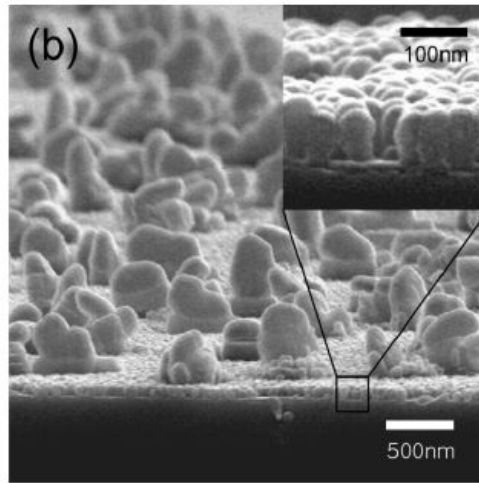
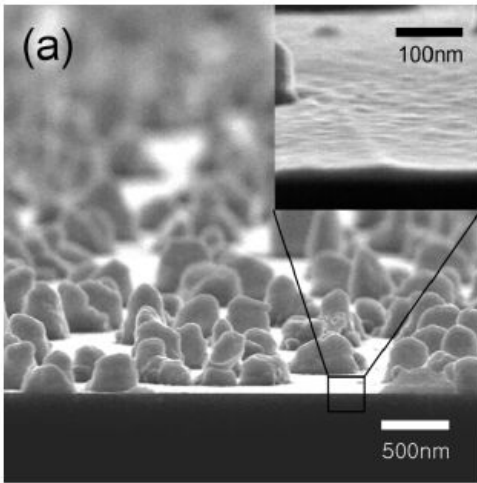
Wetting of four different surfaces



Смачивание разных типов гидрофобных поверхностей

Решение проблем смачиваемости материалов

Применения (сверх)гидрофобности:
Поверхности с низкой адгезией,
самоочищающиеся, незапотевающие, водо-,
грязеотталкивающие...



Бурный рост интереса к супергидрофобным и суперолеофобным поверхностям

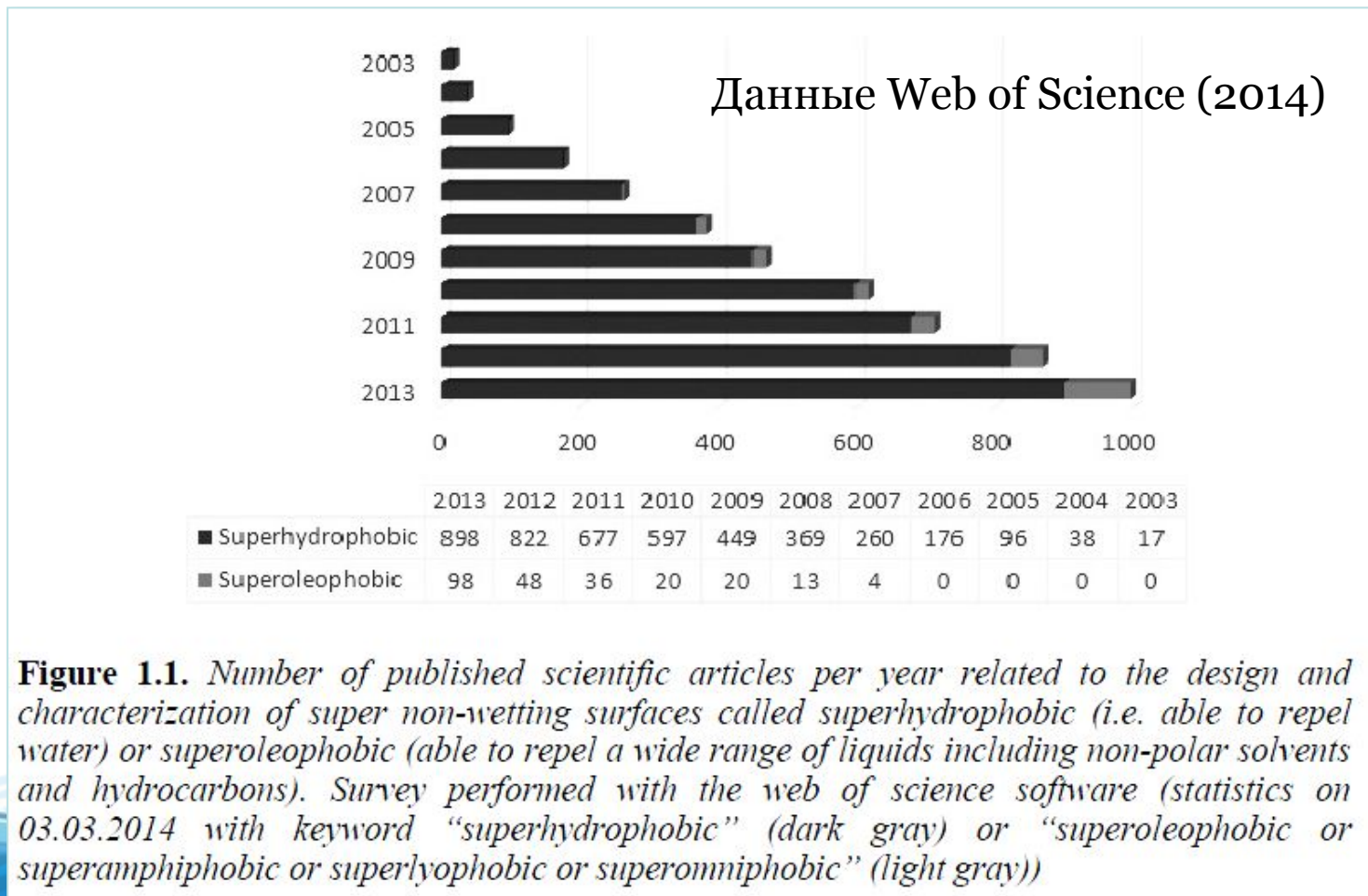


Figure 1.1. Number of published scientific articles per year related to the design and characterization of super non-wetting surfaces called superhydrophobic (i.e. able to repel water) or superoleophobic (able to repel a wide range of liquids including non-polar solvents and hydrocarbons). Survey performed with the web of science software (statistics on 03.03.2014 with keyword “superhydrophobic” (dark gray) or “superoleophobic or superamphiphobic or superlyophobic or superomniphobic” (light gray))

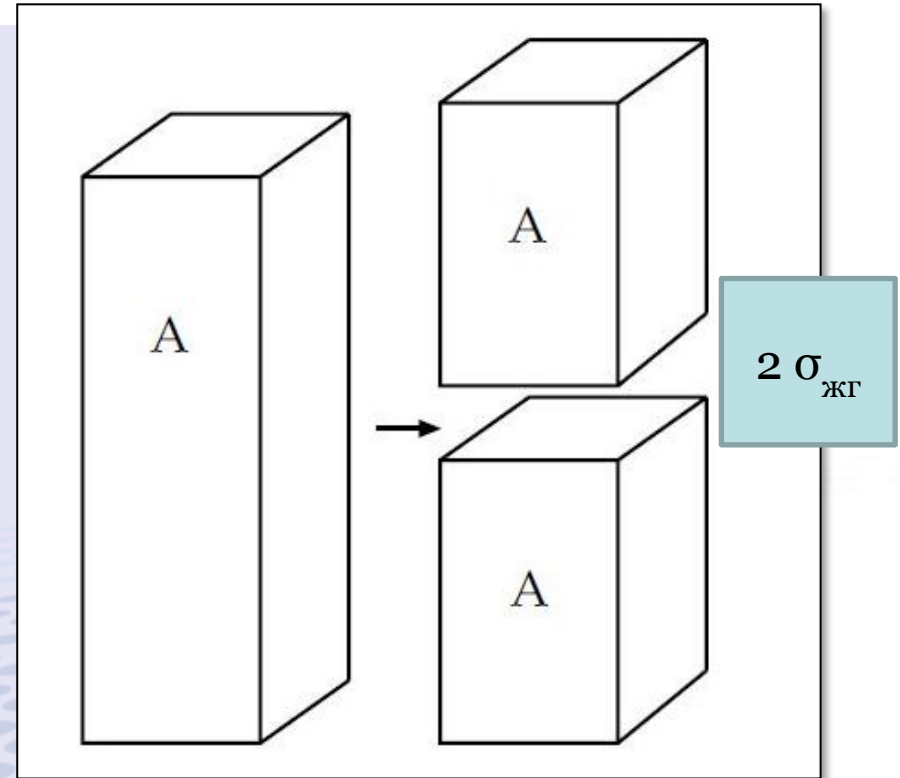
Работа когезии и адгезии

Работа по разъединению столбика однородной жидкости единичной площади поверхности – *работа когезии*:

$$W_k = 2\sigma_{\text{жг}}$$

Она численно равна (но противоположна по знаку) изменению свободной энергии.

Характеризует прочность молекулярных связей в данной жидкости или теле.



Работа адгезии

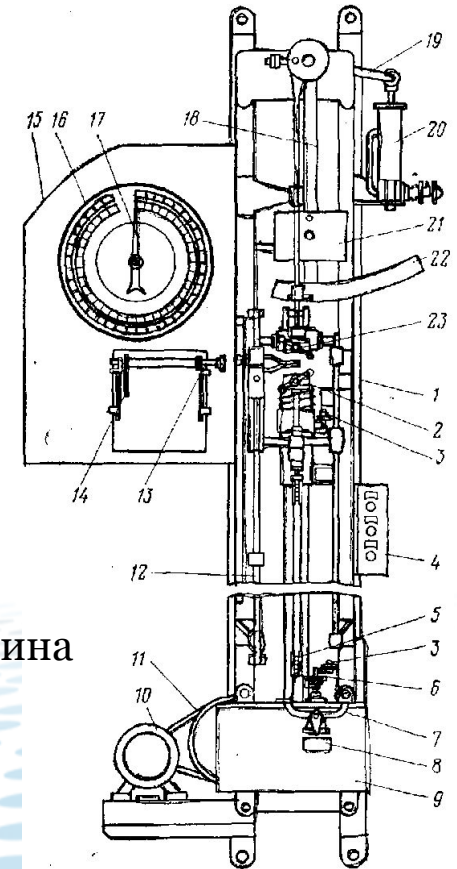
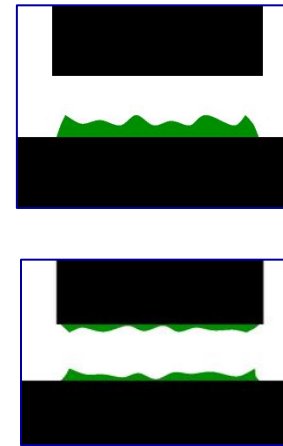
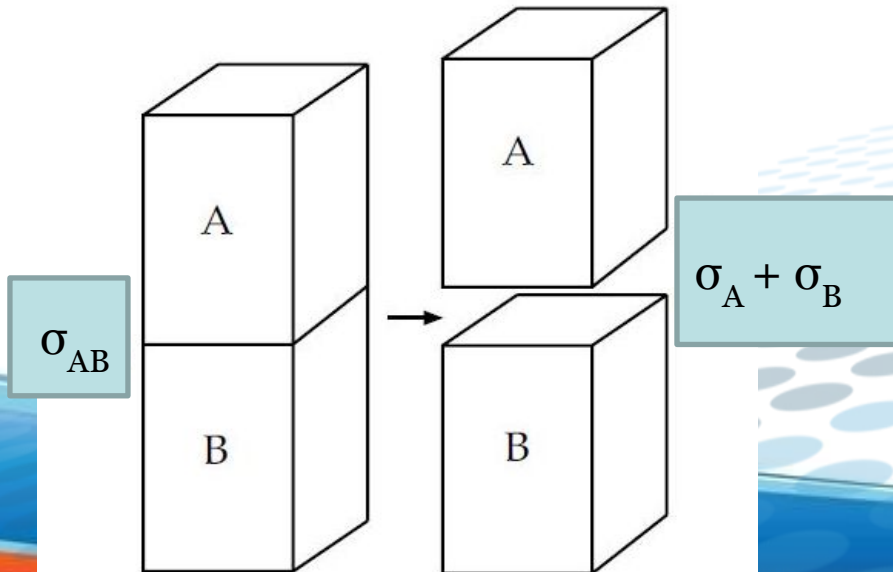
ота адгезии относится к единице площади и определяется как работа разрыва по существующей межфазной поверхности двух разнородных жидкостей или тел:

$$W_a = \sigma_{ВГ} + \sigma_{МГ} - \sigma_{ВМ} \text{ (уравнение Дюпре).}$$

При разрыве по месту склейки – **адгезионный разрыв**.

При разрыве по материалу – **когезионный разрыв**.

$$W_A \approx W_{AB} - \text{смешанный разрыв.}$$



Разрывная машина РМИ-60.

Образец закрепляют в зажимах разрывной машины так, чтобы направление осей совпадало с направлением растяжения. Скорость движения нижнего зажима должна составлять 500 ± 50 мм/мин. Фиксируют нагрузку, соответствующую полному разрушению образца склейки или ламината.

Прочность адгезионного контакта

Table 8.6 *Work of adhesion for interfaces in air and in liquids.*

<i>Interface</i>	<i>Work of adhesion (mJ m⁻²)</i>		<i>Interfacial debond in liquid?</i>
	<i>Air</i>	<i>Liquid</i>	
<i>Kinloch</i>			
Epoxy/steel	291	22 (ethanol) – 166 (formamide) – 255 (water)	No Yes Yes
Epoxy/aluminium	232	– 137 (water)	Yes
Epoxy/silica	178	– 57 (water)	Yes
Epoxy/carbon fibre composite	88–90	22–40 (water)	No
Vinylidene chloride–methyl acrylate copolymer	88	37 (water) 1.4 (Na <i>n</i> -octylsulfate soln) – 0.9 (Na <i>n</i> -dodecylsulfate soln) – 0.8 (Na <i>n</i> -hexadecylsulfate soln)	No No Yes Yes

Прочность адгезионного контакта максимальна, если компоненты поверхностного натяжения (γ^d и γ^p) адгезива и субфазы близки.



Рекомендуемая литература

Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия, 3-е или 4-е изд. - М.: Высшая школа, 2004/09.

Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. - М.: Химия, 1976, 232 с.

Григорьев Г.А., Киселев В.Я., Копытин В.С. Методы определения поверхностного натяжения жидкостей и энергии твердой поверхности. Уч. пособие. - М.: МИТХТ, 2005, 69 с.

Вильнав Ж.-Ж. Клеевые соединения, пер. с англ. – М.: Техносфера, 2011, 384 с.



Пожалуйста, задавайте вопросы



E-mail: myupletnev@mitht.ru